

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A) 平3-290434

⑬ Int. Cl.⁵C 08 G 73/22
69/26
69/32

識別記号

NTR
NSG
NSN
NST

庁内整理番号

8830-4J
9053-4J
9053-4J
9053-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)12月20日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全16頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素ポリベンゾオキサゾール及びその前駆体である含フッ素ポリヒドロキシアミド

⑯ 特 願 平2-93497

⑰ 出 願 平2(1990)4月9日

⑱ 発 明 者 湯 佐 正 己 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発
研究所内⑲ 発 明 者 武 田 信 司 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発
研究所内⑳ 発 明 者 宮 寺 康 夫 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発
研究所内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 廣 瀬 章

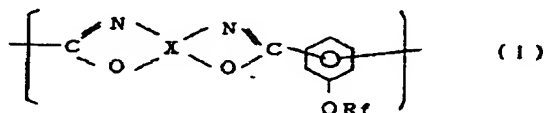
明 細 書

1. 発明の名称

含フッ素ポリベンゾオキサゾール及びその前駆
体である含フッ素ポリヒドロキシアミド

2. 特許請求の範囲

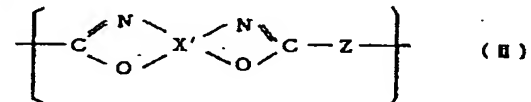
1. 一般式(Ⅰ)



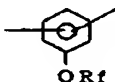
〔ただし、式中、Rfは $-\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ (ここで、 n は6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよく、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

2. 請求項1に記載の一般式(Ⅰ)で表わされる

構成単位及び一般式(Ⅱ)



(ただし、式中、Zは、請求項1に記載の一般

式(Ⅰ)中の、以外の二価の有機基で

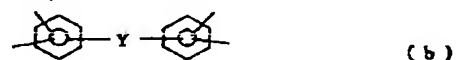
あり、X'は芳香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

3. 請求項1に記載の一般式(Ⅰ)で表わされ、

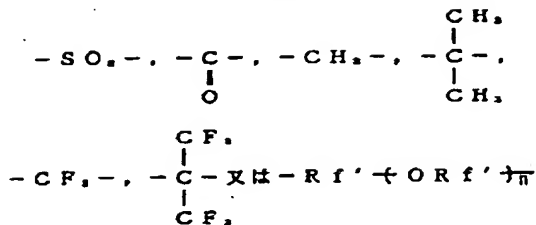
該式中のXが、一般式(a)



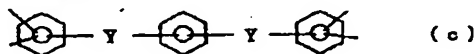
で表わされる基、一般式(b)



〔ただし、式中、Yは結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、



〔ここでRf'は2価のフルオロカーボンを示し、nは1～5の整数であり、複数個のRf'は同一でも異なつていてもよい〕で表わされる基、一般式(c)



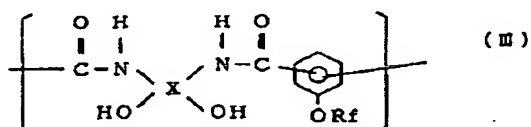
〔ただし、式中、Yは一般式(b)に同じであり、2個のYは同一でも異なつていてもよい〕で表わされる基又は一般式(d)



〔ただし、式中、Yは一般式(b)に同じであり、

基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位を含む請求項3に記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

5. 一般式(III)



〔ただし、式中、Rfは $-C_nF_{n-1}$ (ここで、nは6～12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよく、X'は芳香環を含む四価の有機基を示し、NHとOHはX'内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリヒドロキシアミド。

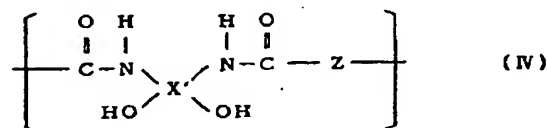
6. 請求項3に記載の一般式(III)で表わされる構成単位及び一般式(IV)

3個のYは同一でも異なつていてもよい〕で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位を含む請求項1又は請求項2に記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾール。


4. 請求項1に記載の一般式(I)で表わされ、該式中のXが請求項3に記載の一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位

及び

請求項2に記載の一般式(II)で表わされ、該式中のX'が請求項3に記載の一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ



〔ただし、式中、Zは請求項1に記載の一般式

(I)中の  以外の二価の有機基であ

り、X'は芳香族環を含む四価の有機基を示し、2組のNHとOHはそれぞれX'内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリヒドロキシアミド。

7. 請求項5に記載の一般式(III)で表わされ、該式中のXが、請求項3に記載の一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位を含む請求項5に記載の含フッ素

ポリベンゾオキサゾール。

8. 請求項5に記載の一般式(Ⅲ)で表わされ、該式中のXが、請求項3に記載の一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位

及び

請求項6に記載の一般式(Ⅳ)で表わされ、該式中のX'が請求項3に記載の一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で表わされる基を示し、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものである構成単位

を含む請求項6に記載の含フッ素ポリヒドロキシアミド。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

〔式中、Rは2価の芳香族基を示す〕

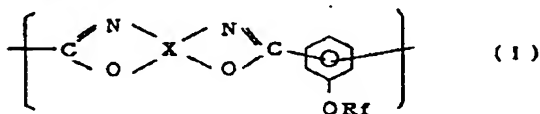
〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、前記したポリベンゾオキサゾールは吸水率が高く、耐水性、耐湿性の点で不十分であつた。

これらの点を改善するためには、より多くのフッ素原子を含むポリマーが有効であると考えられる。

〔課題を解決するための手段〕

本発明における含フッ素ポリベンゾオキサゾールは一般式(Ⅰ)



〔ただし、式中、Rfは $-\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ (ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよく、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位

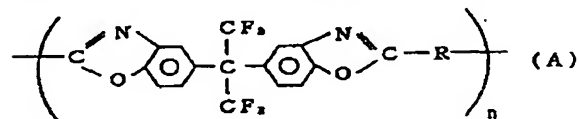
本発明は、新規な含フッ素ポリベンゾオキサゾール及びその前駆体である含フッ素ポリヒドロキシアミドに関する。

〔従来の技術〕

従来、ポリベンゾオキサゾールは、引張り強度、曲げ強度、衝撃強さなどの機械的強度、熱変形温度や熱分解などの熱的性質などにおいて優れた性質を有することが知られている。又、当該ポリベンゾオキサゾール及びその製造方法は、例えば今井、宇野、田岡、岩倉、マクロモル、ヘミー、

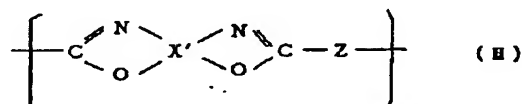
(Makromol. Chem.) 第83巻、167頁(1965)、特公昭42-18271号公報(1967)などによつて公知である。

また、特に特開昭62-207332号公報(1987)には下記一般式(A)で示されるフッ素原子を含むポリベンゾオキサゾールが記載されている。



ルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含むものである。

該含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、上記一般式(Ⅰ)で表わされる構成単位とともに、一般式(Ⅱ)



〔ただし、式中、Zは、上記の一般式(Ⅰ)中の、

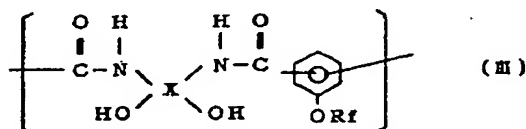


香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含んでいてもよい。この場合、一般式

(Ⅰ)で表わされる構成単位を1~100モル% (特に10~100モル%)及び一般式(Ⅱ)で表わされる構成単位を99~0モル% (特に90~0モル%)含むようにするのが好ましい。一般式(Ⅰ)で表わされる構成単位の割合が少なすぎる

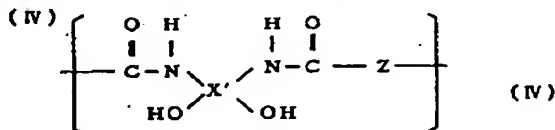
と含フツ素ポリベンゾオキサゾールの耐吸湿性が低下しやすくなる。

前記含フツ素ポリベンゾオキサゾールの前駆体である含フツ素ポリヒドロキシアミドは、一般式(Ⅲ)

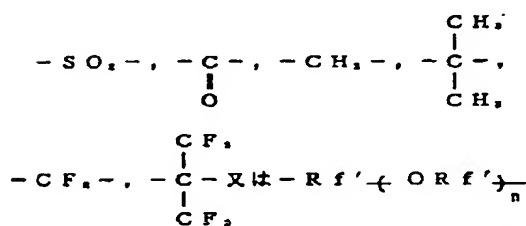


〔ただし、式中、R_f及びXはそれぞれ一般式(I)に同じであり、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよく、NHと-OHはX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含むものである。

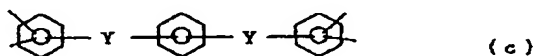
上記含フッ素ポリヒドロキシアミドは、上記一般式(Ⅲ)で表わされる構成単位とともに一般式(Ⅳ)の



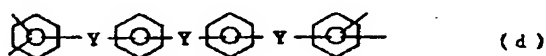
〔ただし、式中、Yは結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、




(ここで Rf' は 2 価のフルオロカーボンを示し、 n は 1~5 の整数であり、複数個の Rf' は同一でも異なつていてもよい) で表わされる基、一般式 (a)



【ただし、式中、 Y は一般式（ b ）に同じであり、
2個の Y は同一でも異なつていてもよい】で表わ
される基又は一般式（ d ）

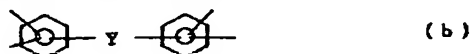


〔ただし、式中、Zは、前記の一般式(1)中の

 以外の二価の有機基であり、X'は前

また、一般式 (I) 及び一般式 (III) 中の X 並びに一般式 (II) 及び一般式 (IV) 中の X' は、それぞれ、一般式 (a)



で表わされる基、一般式 (b) .

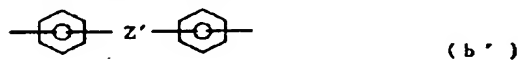


〔ただし、式中、Yは一般式(b)に同じであり、3個のYは同一でも異なつていてもよい〕で表わされる基であつて、これらの基中のベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよいものであるのが好ましい。

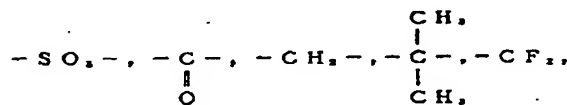
一般式 (II) 及び一般式 (IV) において、Z としては、芳香環を含むものが好ましく、例えば一般式 (a')

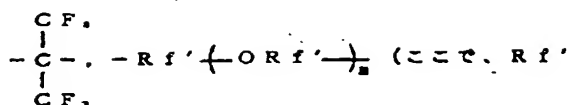


で表わされる基、一般式(b')

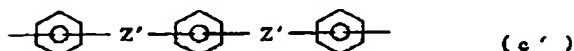


(ここで、Z' は、結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、

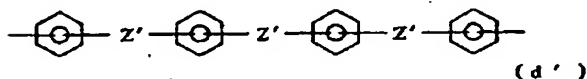




は2価のフルオロカーボンを示し、mは1~5の整数であり、複数のRf'は同一でも異なつていてもよい)を示す]で表わされる基、一般式(c')

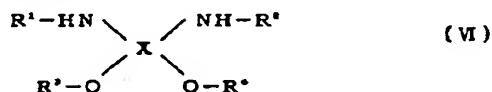


(ここで、Z'は前記と同様のものを示し、2個のZ'は同一でも異なつていてもよい)で表わされる基、一般式(d')



(ここで、Z'は前記と同様のものを示し、3個のZ'は同一でも異なつていてもよい)で表わされる基であつて、これらの基中のベンゼン環は、適宜、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素、

で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を含む酸成分及び一般式(VI)



(ただし、式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素又はトリアルキルシリル基を示し、Xは一般式(I)に同じであり、-NH-R²と-O-R³及び-NH-R²と-O-R⁴はそれぞれ、X内の芳香族環にオルト位に結合している)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物を含むアミノフェノール成分を反応させることにより製造される。

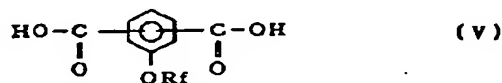
この方法は、一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を酸成分とし、一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物をその反応の相手(アミノフェノール成分)とし、これらを縮合又は縮合・閉

環、フッ素等のハロゲンなどで置換されていてもよいものがある。

以上の含フッ素ポリベンゾオキサゾール及び含フッ素ポリヒドロキシアミドは、それぞれ、ジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解するものは、該溶媒に0.1g/dlの濃度で溶解し、30℃で測定した還元粘度が0.01dl/g以上、特に0.3dl/g以上のものが好ましい。前記ポリヒドロキシアミドは、DMAcに溶解する。

また、上記含フッ素ポリベンゾオキサゾール及び含フッ素ポリヒドロキシアミドは、それぞれ、熱分解温度が400℃以上のものが好ましい。

本発明におけるポリベンゾオキサゾール及びポリヒドロキシアミドは、一般式(V)



(ただし、式中、Rfは一般式(I)に同じであり、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよい)

環反応させるものであり、酸成分としては、上記芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体以外に上記アミノフェノール成分と反応性のジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を併用してもよい。

一般式(V)で表わされるジカルボン酸化合物としては、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーフルオロノネニルオキシ)フタル酸、2-(パーフルオロノネニルオキシ)テレフタル酸、4-メチル-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸、2,4,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸、4-クロロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸、4-ブロモ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸、4-メチル-5-(パーフルオロノネニルオキシ)フタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロノネニル)フタル酸、3,4,6-トリフルオロ-5-(パーフル

オロノネニルオキシ) フタル酸、4-クロロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ) フタル酸、4-ブromo-5-(パーフルオロノネニルオキシ) フタル酸、2-メチル-5-(パーフルオロノネニルオキシ) テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロノネニルオキシ) テレフタル酸、2,3,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ) テレフタル酸、2-クロロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ) テレフタル酸、2-ブromo-5-(パーフルオロノネニルオキシ) テレフタル酸、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸、4-(パーフルオロヘキセニルオキシ) フタル酸、2-(パーフルオロヘキセニルオキシ) テレフタル酸、4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸、2,4,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸、4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸、4-ブromo-5-

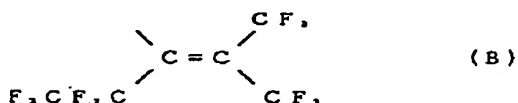
(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸、4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) フタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) フタル酸、3,4,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) フタル酸、4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) フタル酸、4-ブromo-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) フタル酸、2-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) テレフタル酸、2,3,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) テレフタル酸、2-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) テレフタル酸、2-ブromo-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) テレフタル酸等がある。

パーフルオロノネニル基としては、例えば、式(A)

以下余白



の基があり、パーフルオロヘキセニル基としては、例えば、式(B)



の基がある。

一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸のうちパーフルオロアルケニルオキシイソフタル酸は、例えば、特開昭60-51146号公報に記載されているp-パーフルオロアルケニルオキシ安息香酸の製造法に準拠して調製することができる。例えば、5-ヒドロキシイソフタル酸とヘキサフルオロプロペン二量体もしくは三量体を過剰のアミンの存在下で反応させることによつて製造することができ、他のものもこれと同様に対応するジカルボン酸とパーフルオロアルケンを使用して製造することができる。

また、前記した一般式(V)で表わされるジカルボン酸は、例えば、特開昭50-121243号公報に記載の方法に準じて、ヒドロキシジカルボキシベンゼンのジフェニルエステル、ジベンジルエステル等のエステルとフルオロプロペン3量体、テトラフルオロエチレン5量体等のフルオロアルケンのオリゴマーをプロトン受容体の存在下、非プロトン性有機溶媒中、室温附近又はそれ以下で塩基触媒の存在下に反応させた後、反応生成物を単離し、該反応生成物を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性化合物の存在下、加水分解し、さらに適宜塩酸等の酸で処理することにより製造することができる。上記反応生成物及び最終生成物は、適宜、洗浄、再結晶等の手段で精製される。

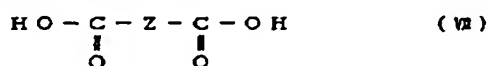
上記一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸のアミド形成性誘導体とは、前記一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)と反応してアミド結合を形成し得る誘導体であり、上記芳香族ジカルボン酸のジクロライド、ジブromaid等の置ハロゲン化物、該酸のジメチルエステル、

ジエチルエステル等のジアルキルエステル等がある。

上記ジクロライドは、例えば、一般式 (V) で表わされる芳香族ジカルボン酸に塩化チオニルを反応させることによつて高収率で得ることができる。

上記ジメチルエステル、ジエチルエステル等のジアルキルエステルは、酸の存在下、それぞれメタノール、エタノール等のアルコールを一般式 (V) で表わされる芳香族ジカルボン酸に反応させることにより、得ることができる。

前記した一般式 (V) で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体と併用してもよいジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体としては、一般式 (VII)



(ただし、式中、Zは一般式 (II) に同じである) で表わされるジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体があり、一般式 (VII) 中のZが、芳香環を

3'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルケトン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-カルボキシルフェニル)プロパン、2, 2-(3, 4'-ジカルボキシルジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-(3, 4'-ジカルボキシルジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-

含む2価の有機基であるジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体が、得られる重合体の耐熱性の点で好ましい。

芳香環を含む2価の有機基としては、前記した一般式 (a')、一般式 (b')、一般式 (c') 又は一般式 (d') で表わされる基などがあり、これらの基は、適宜、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲンなどで置換されていてもよい。

一般式 (VII) で表されるジカルボン酸の例としては、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3,

サフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス

(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジカルボン酸がある。

前記一般式(VI)で表わされるジカルボン酸のアミド形成性誘導体としては、該ジカルボン酸のジクロライド、ジプロマイド等の酸ハロゲン化物、該ジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル等のジアルキルエステル等がある。

本発明における酸成分としては、一般式(V)で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を酸成分中、1~100モル%、特に10~100モル%使用するのが好ましい。このような酸成分が少なすぎると得られる含フッ素ポリベンゾオキサゾールの耐吸湿性が低下しやすくなる。

一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物のうち R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 がトリアルキルシリル基で表わされるトリアルキルシリル化ジアミンは、マクロモレキュールズ

(Macromolecules) 第21巻2305頁(1988年)以下に示される様な3, 3'-ビス(トリメチルシロキシ)-4, 4'-ビス(トリメチルシリル

いものがある。

一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物としては

3, 4-ジアミノ-1, 5-ベンゼンジオール
3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノ
3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノ
ビフェニル、

3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ
ビフェニル、

2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ
フェニル)ケトン、

2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ
フェニル)スルフィド、

2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ
フェニル)エーテル、

2, 2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノ
フェニル)スルホン、

2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ
フェニル)プロパン、

2, 2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノ

フェニル)ビフェニルの製造法に準拠して調整することができる。例えば、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニルのテトラヒドロフラン溶液中でトリエチルアミンの存在下、トリアルキルシリルクロライドを反応させて、3, 3'-ビス(トリアルキルシロキシ)-4, 4'-ビス(トリアルキルシリルアミノ)ビフェニルを得ることができる。

一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物としては、より高分子量のベンゾオキサゾール系重合体を得るためには、少なくとも R^1 及び R^2 がトリアルキルシリル基であるものが好ましい。トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基等がある。

一般式(VI)中のXとしては、例えば前記した一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で表わされる基であってこれらの基中のベンゼン環が適宜、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲンなどで置換されていてもよ

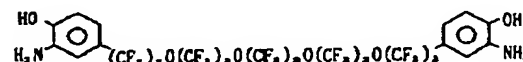
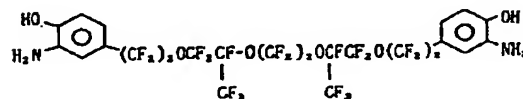
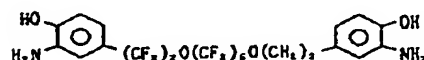
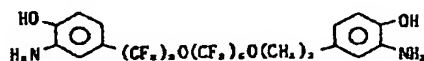
いものがある。

2, 2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノ
フェニル)メタン、

2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ
フェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2, 2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノ
フェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ
フェニル)ジフルオロメタン、



等及びこれらのトリアルキルシリル化物がある。

前記酸成分とアミノフェノール成分を適当な温度で反応させることにより含フツ素ポリベンゾオキサゾール及び含フツ素ポリヒドロキシアミド

(ヒドロキシル基が前記したようにトリアルキシル化されているものを含む。以下同じ)を製造することができる。この反応に際し、適当な条件を選定することにより、閉環の度合を適宜調整することができる。例えば、前記酸成分と前記アミノフェノール成分を溶融させて(好ましくは200℃以上の温度で)、無溶媒で反応させる方法、前記酸成分と前記アミノフェノール成分を有機溶媒中又はポリリン酸中、150℃以上で反応させる方法によりほとんど又は完全に閉環したポリベンゾオキサゾールを製造することができ、前記酸成分(時にジハライド)と前記アミノフェノール成分を有機溶媒中、80℃以下、特に50℃以下で反応させることにより、ポリベンゾオキサゾールの前駆体であつてほとんど又は全く閉環していないポリヒドロキシアミドを製造することができる。

どの有機極性溶媒があり、互いに相溶すれば2種類以上を混合して用いても良い。また、これらの有機極性溶媒とともに、トルエン、キシレン、セロソルブアセテート、メチルセロソルブなどの汎用溶媒をポリベンゾオキサゾール又はその前駆体の溶解性を低下させない範囲で併用することができる。

上記した反応のいずれにおいても、酸成分としてジハライドを使用する場合、反応を適宜ハロゲン化水素トラップ剤の存在下に行なうことができる。ハロゲン化水素トラップ剤としては、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン等の三級アミンがある。

前記酸成分とビス(アミノフェノール)成分の反応は等モル又はほぼ等モルで行なうのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。

以上の反応において、一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物の基-NH-R¹又は基-NH-R²は、基-O-R³又は基-O-R⁴に優先して反応する。

また、ポリベンゾオキサゾール前駆体〔上記ポリヒドロキシアミド又は閉環が部分的に進行したポリヒドロキシアミド〕は、さらに100℃以上、特に150℃以上で必要に応じ無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド等の閉環剤、さらに必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を添加して、化学閉環させ(閉環剤及び閉環触媒は、それぞれ酸成分1モルに対して1~8モルの範囲内で使用するのが好ましい)、閉環がほとんど又は完全に完結したポリベンゾオキサゾールを製造することができる。これらの反応は、有機溶剤の存在下で行うことが好ましい。

上記において使用できる有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、m-クレゾール、クロルベンゼンな

また、一般式(VI)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物として、式中のR¹又はR²がトリアルキシルシリル基であるものを用い、含フツ素ポリベンゾオキサゾールの前駆体を前記した方法で生成させた場合、得られる重合体は一般式(III)又は一般式(IV)中、OH基の少なくとも一方がトリアルキシルシロキシ基である構成単位を含むが、この重合体は、反応液をそのまま又は単離してメタノール又は水に添加することにより、トリアルキシルシロキシ基をOH基に転換することができる。

本発明における含フツ素ポリベンゾオキサゾール又はその前駆体である含フツ素ポリヒドロキシアミドは、有機溶剤に溶解させたワニス状、又は、粉末状で使用することができる。特に、含フツ素ポリヒドロキシアミドは有機溶媒に可溶であり、ワニス状で使用することができるが、ポリベンゾオキサゾールは有機溶媒に可溶のものと、難溶のものがあり、後者は粉末状で用いられるのが好ましい。上記ワニスはガラス、シリコンウエハ、エ

ナメル紙などの表面にスピンコート、スプレー、はけ塗り、含浸等通常用いられる方法で塗布した後、加熱することにより、ポリベンゾオキサゾール皮膜にできる。この合、ポリベンゾオキサゾール前駆体を用いたときは、加熱処理の際閉鎖させる。

本発明における含フッ素ポリベンゾオキサゾール又はその前駆体は、特に、エナメル絶縁材料、絶縁フィルム、成形材料などとして有用である。

【実施例】

以下本発明を実施例により説明するが本発明はこの実施例により、特に限定されるものではない。

実施例 1

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル2.16 g (0.01 mol), ピリジン1.74 g (0.022 mol), ジメチルアセトアミド12.3 gを入れ氷水浴で冷却した。3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビ

フェニルが溶解したら、5-パーフルオロネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49 g (0.01 mol)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

実施例 3

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル2.16 g (0.01 mol), ピリジン1.74 g (0.022 mol), ジメチルアセトアミド9.65 gを入れ氷水浴で冷却した。3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルが溶解したら、5-パーフルオロネニルオキシイソフタル酸ジクロライド3.25 g (0.005 mol)とイソフタル酸ジクロライド1.02 g (0.005 mol)を少量ずつ添加する。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

実施例 4

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒド

ロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパン3.66 g (0.01 mol), ピリジン1.74 g (0.022 mol), ジメチルアセトアミド15.2 gを入れ氷水浴で冷却した。2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパンが溶解したら、5-パーフルオロネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49 g (0.01 mol)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

実施例 2

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパン3.66 g (0.01 mol), ピリジン1.74 g (0.022 mol), ジメチルアセトアミド15.2 gを入れ氷水浴で冷却した。2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパンが溶解したら、5-パーフルオロネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49 g (0.01 mol)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

ロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパン3.66 g (0.01 mol), ピリジン1.74 g (0.022 mol), ジメチルアセトアミド9.2 gを入れ氷水浴中で冷却した。2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパンが溶解したら、5-パーフルオロネニルオキシイソフタル酸ジクロライド0.65 g (0.001 mol), イソフタル酸ジクロライド1.83 g (0.009 mol)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

実施例 5

かくはん装置、窒素導入管、球入り冷却管を備えた反応容器に、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル2.16 g (0.01 mol), ポリリン酸100 gを入れ200℃に加熱する。5-パーフルオロネニルオキシイソフタル酸6.12 g (0.01 mol)を加え、200℃で4

時間反応させる。反応液を水中に注ぎポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、水、炭酸水素ナトリウムの希薄水溶液、水、メタノールで洗浄後乾燥し、ポリベンゾオキサゾールを得た。

実施例6

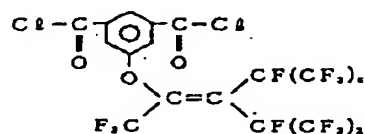
かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3, 3'-ビス(トリメチルシロキシ)-4, 4'-ビス(トリメチルシリルアミノ)-ビフェニル5.05g (0.01mol), ジメチルアセトアミド17.3g を入れ氷水浴で冷却した。5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49g (0.01mol) を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行いポリヒドロキシアミドを得た。

実施例7

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2, 2-ビス(4-(トリメチルシロ

キシ)を用いて実施例7と同様にポリヒドロキシアミドを得た。

以上で使用した5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸は、構造式が、



の化合物である。

実施例1～7、比較例1～2で得られたポリマーをジメチルアセトアミドの約20%溶液とし、その溶液をガラス板上にコートし、150℃、200℃及び250℃でそれぞれ順次30分加熱し、ポリベンゾオキサゾールフィルムを得た。

実施例1～4、6、7、比較例1、2で得られたポリヒドロキシアミドは、加熱により脱水閉環がおこり、ポリベンゾオキサゾールが生成する。

各例において、ポリベンゾオキサゾール及びポ

キシ)-3(トリメチルシリルアミノ)ヘキサフルオロプロパン6.55g (0.01mol), ジメチルアセトアミド19.5g を入れ氷水浴中で冷却した。5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49g (0.01mol) を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥しポリヒドロキシアミドを得た。

比較例1

実施例1で示した5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49gの代わりに、イソフタル酸ジクロライド2.03g (0.01mol) を用いて実施例1と同様にポリヒドロキシアミドを得た。

比較例2

実施例7の5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49gの代わりに、イソフタル酸ジクロライド2.03g (0.01

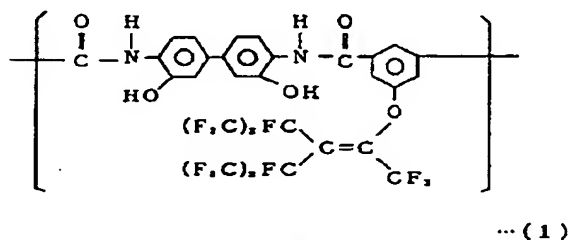
リヒドロキシアミドの特性を表1に示す。

なお、表1中、PFIPは5-パーフルオロノネニルオキシイソフタル酸ジクロライド、IPは、イソフタル酸ジクロライド、HABは3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、Bis-AP-AFは2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、TMSHABは3, 3'-ビス(トリメチルシロキシ)-4, 4'-ビス(トリメチルシリルアミノ)ビフェニルを示す。

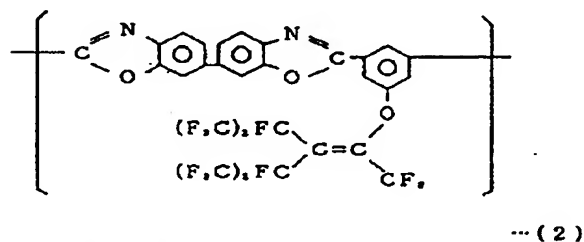
以下余白

表 1 原料と物性

実施例	原料	PFIP	IP	ポリベンゾオキサゾール	重合体の IR 吸収スペクトル 吸収位置 (cm ⁻¹)	熱分解 温度	ポリヒドロキシ アミドの量 (%)	熱分解 温度	熱分解 温度
1	HAB	100	0	ポリベンゾオキサゾール	3450, 1600, 1500, 1450, 1350, 1250, 1150, 1050, 1000, 950, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50	455	0.07	0.3	0.3
2	Bis-AP	100	0	-AP	3450, 1600, 1500, 1450, 1350, 1250, 1150, 1050, 1000, 950, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50	453	0.04	0.2	0.2
3	HAB	50	50	HAB	3450, 1600, 1500, 1450, 1350, 1250, 1150, 1050, 1000, 950, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50	457	0.31	0.4	0.4
4	Bis-AP	10	90	-AP	3450, 1600, 1500, 1450, 1350, 1250, 1150, 1050, 1000, 950, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50	472	0.57	0.6	0.6
5	HAB	100	0	HAB	3450, 1600, 1500, 1450, 1350, 1250, 1150, 1050, 1000, 950, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50	460	-	0.2	0.2
6	TMS	100	0	TMS	3450, 1600, 1500, 1450, 1350, 1250, 1150, 1050, 1000, 950, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50	462	0.45	0.4	0.4
7	HAB	100	0	HAB	3450, 1600, 1500, 1450, 1350, 1250, 1150, 1050, 1000, 950, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50	455	0.34	0.2	0.2
8	Bis-APAF	0	100	HAB	3450, 1600, 1500, 1450, 1350, 1250, 1150, 1050, 1000, 950, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50	502	1.03	1.6	1.6
9	TMS	0	100	HAB	3450, 1600, 1500, 1450, 1350, 1250, 1150, 1050, 1000, 950, 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50	457	1.05	1.2	1.2



の繰り返し単位を有する重合体であり、上記含フッ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾール及び実施例 5 で得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、式 (2)



の繰り返し単位を有する重合体である。

実施例 2 及び 7 で得られた含フッ素ポリヒドロ

物性測定方法

IR 吸収スペクトル

熱分解温度

還元粘度

吸水率

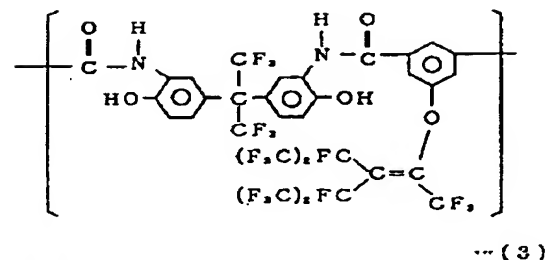
KBr 錠剤法により測定した。
熱天秤を用いて昇温速度 10 °C/min の条件で加熱重量減少を測定し、重量減少開始温度を読みとつた。

DMA の溶液中で 0.1 g/dl の濃度で温度 30 °C で測定した。
ポリベンゾオキサゾールのフィルムは室温で水中に 24 時間浸漬し前後の重量変化より算出した。

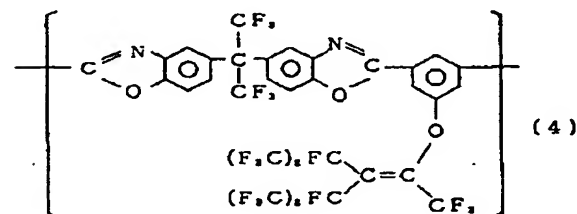
実施例 1 及び 6 で得られた含フッ素ポリヒドロキシアミドは、式 (1)

以下余白

キシアミドは、式 (3)

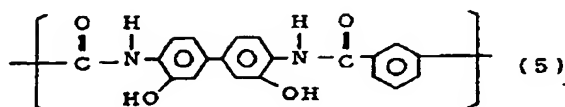


の繰り返し単位を有する重合体であり、この重合体から得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、式 (4)

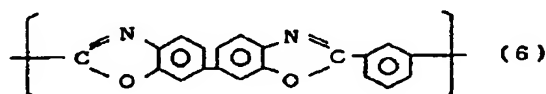


の繰り返し単位を有する重合体である。

実施例3で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドは、上記式(1)の繰り返し単位50モル%と式(5)

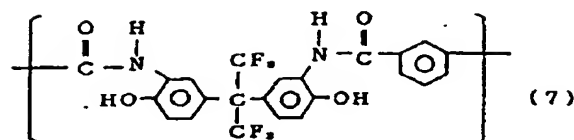


の繰り返し単位50モル%を有する重合体であり、これから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールは、上記式(2)の繰り返し単位50モル%と式(6)

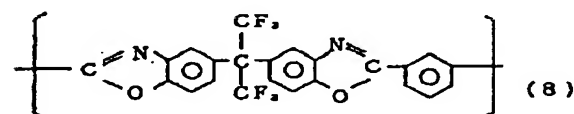


の繰り返し単位50モル%を有する重合体である。

実施例4で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドは上記式(3)の繰り返し単位10モル%と式(7)



の繰り返し単位90モル%を有する重合体であり、該重合体から得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールは、上記式(4)の繰り返し単位10モル%と式(8)



の繰り返し単位90モル%を有する重合体である。

第1図は実施例1に得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドのIR吸収スペクトル、第2図に該含フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第3図に実施例2で得られた含フツ素ポリヒ

ドロキシアミドのIR吸収スペクトル、第4図に該含フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第5図に実施例3で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドのIR吸収スペクトル、第6図に該フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第7図に実施例4で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドのIR吸収スペクトル、第8図に該フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第9図に実施例5で得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第10図に実施例6で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドのIR吸収スペクトル、第11図に該フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトルを示す。

【発明の効果】

請求項1乃至4における含フツ素ポリベンゾオキサゾール及び請求項5乃至6における含フツ素

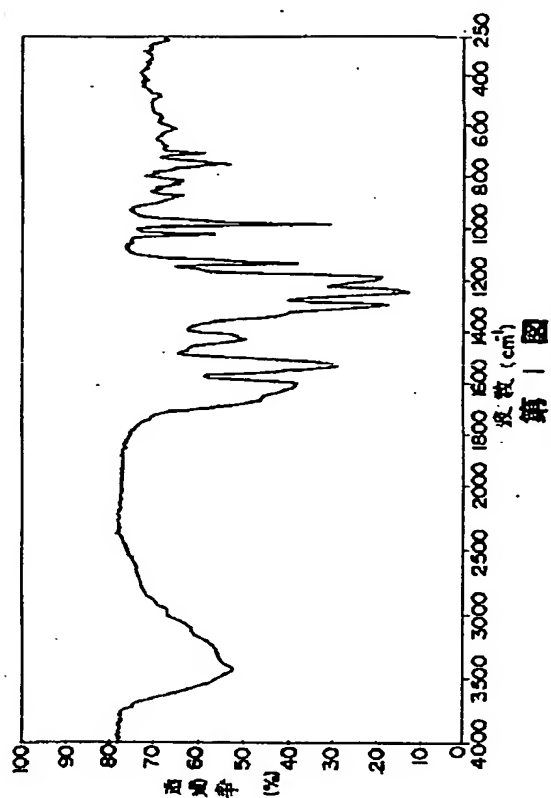
ポリヒドロキシアミドは新規であり、該含フツ素ポリベンゾオキサゾール及びその前駆体である含フツ素ポリヒドロキシアミドから得られる含フツ素ポリベンゾオキサゾールは、吸水率が低く、耐水性、耐湿性に優れる。

4. 図面の簡単な説明

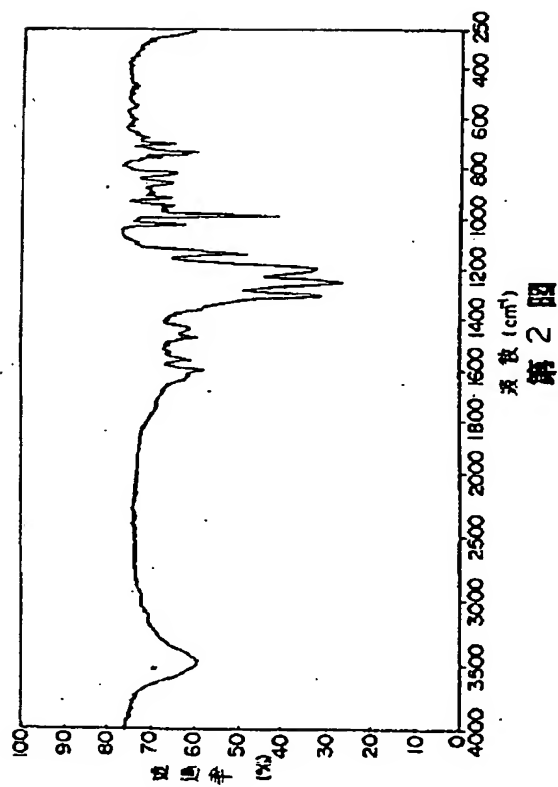
第1図は実施例1で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドのIR吸収スペクトル、第2図は該含フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第3図は実施例2で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドのIR吸収スペクトル、第4図は該含フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第5図は実施例3で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドのIR吸収スペクトル、第6図は該フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第7図は実施例4で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドのIR吸収スペクトル、第8図

は該フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第9図は実施例5で得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトル、第10図は実施例6で得られた含フツ素ポリヒドロキシアミドのIR吸収スペクトル、第11図は該フツ素ポリヒドロキシアミドから得られた含フツ素ポリベンゾオキサゾールのIR吸収スペクトルである。

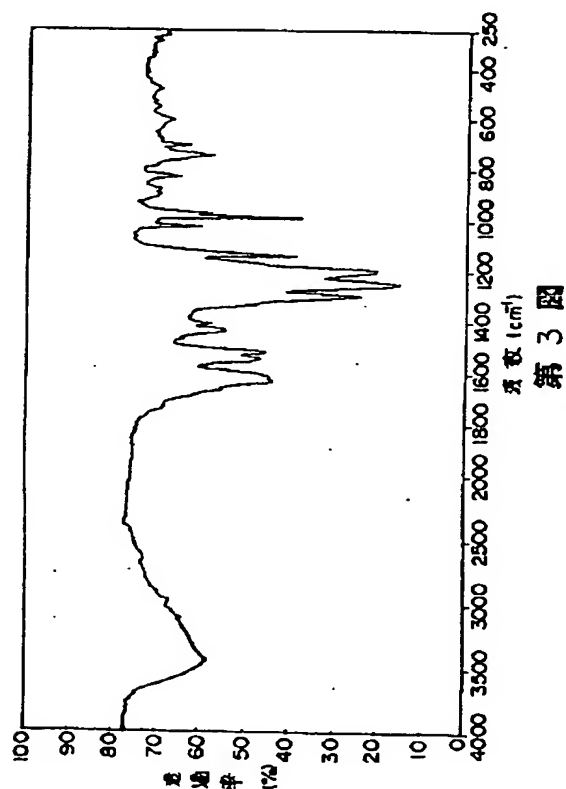
代理人 弁理士 廣瀬



第1図



第2図



第3図

